云 南 植 物 研 究 1991; 13 (3): 344—348
Acta Botanica Yunnanica

微波–吸附法提取朱砂玉兰鲜花香气成分

丁靖垲 丁智慧 吴 玉 周 俊
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明 650204)

摘要 朱砂玉兰（*Magnolia soulangeana*）鲜花经微波处理，用 XAD–4 吸附提取头香物质。该方法不仅可以较快速地得到挥发性成分，而且提取的精油能保持原鲜花的香气香味。本文还讨论了用微波处理与不处理朱砂玉兰鲜花样品以及用水蒸汽蒸馏 3 种方法得到的精油在收率及化学成分上的差异及变化。
关键词 微波处理；香气成分分析；精油；朱砂玉兰

THE EXTRACTION OF AROMA CONSTITUENTS FROM FRESH FLOWERS OF MAGNOLIA SOULANGEANA THROUGH MICROWAVE OVEN–ABSORBTION

DING Jing–Kai, DING Zhi–Hui, WU Yu, ZHOU Jun
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract The fresh flowers of *Magnolia soulangeana* Soul. were treated with microwave oven. Its aroma constituents were absorbed with XAD–4. This method can get the aroma constituents faster and keep the flavor of fresh flowers. The differences on chemical components and yields of essential oils from three methods: treatment with and without microwave oven, and steam distillation were discussed.
Key words Microwave oven; Aroma constituents analysis; Essential oil; *Magnolia soulangeana*

微波炉早已用于湿气分析[1]及生物和地质材料的处理[2—4]。近来利用微波炉的快速热效以加速矿物样品的溶解及应用微波技术做烯烃的催化氢化已有不少报道[5—6]。关于利用微波炉来进行植物样品次生物质的提取及化学合成方面的工作还不多见[7]。本文应用微波炉处理朱砂玉兰（*Magnolia soulangeana* Soul.）鲜花提取精油，并对处理与不处理以及用水蒸汽蒸馏得到的精油样品进行分析比较。

材料与方法

朱砂玉兰(*Magnolia soulangeana* Soul.)鲜花样品采自本所植物园。

1990年8月收稿，1990年10月定稿。

本实验所用微波炉为 Philips 7420E，9 个能量设置，50—500W。样品 1、2 所用功率为 250W，样品 3 为 500W。

1.精油的提取

(1) 微波处理法　称取约 30g 鲜花装入两端有磨口活塞的大肚试管中，整个试管放在微波炉里。试管上端出口用聚四氟乙烯管引出微波炉并连接到装有 XAD–4 的吸附柱上，吸附柱另一端接一抽气泵。用不同功率的微波及时间处理鲜花。同时用抽气泵以每分钟约 200ml 的速率抽气，挥发性物质被 XAD–4 吸附，微波停止处理后，继续抽气 2 小时。最后用乙醚从 XAD–4 柱上洗下吸附物质。

(2) 吸附头香法　装置同前。不用微波炉，共抽气吸附 7 小时。本法所得到的样品作为不用微波处理的对照样品。

(3) 水蒸汽蒸馏法　采用乙醚气态萃取蒸馏法蒸馏而得。

2.精油的分析

3 种方法得到的样品，经无水硫酸钠干燥后回收溶剂，称重。得到的挥发性物质，不再进行处理，直接进行气相色谱及色谱／质谱分析。

气相色谱分析：仪器为岛津 GC–9A。SE–54 石英毛细管柱（30 m × 0.25 mm）；柱温 80—200℃，程序升温 3℃／min；进样温度 230℃，进样量 0.2μl；分流比 50：1；FID 检测；用 CR–3A 做面积归一化法定量。

色谱／质谱分析：色谱条件同前。质谱测定条件：EI–MS；离子源温度 190℃；电子能量 70eV；发射电流 0.25mA；倍增器电压 1500V；扫描周期 1 秒。仪器为 Finnigan–4510 GC／MS／DS 联用仪。数据处理使用 INCOS 系统。各分离组分首先通过 NIH／EPA／MSDS 计算机谱库（美国国家标准局 NBB LIBRARY 谱库）进行检索，并参考文献[8—9]以及对照本实验室用标准化合物制作的谱库对各质谱图进一步确认。

结果与讨论

1. 用 3 种不同方法提取的精油，得率、香气都有差异（表 1）。用水蒸汽蒸馏与蒸馏其他鲜花一样，原鲜花香味已经失去，而带有浊败味；用 XAD–4 吸附头香法；香气质量虽好但得率太低；微波—吸附法无论香气和得率都较为理想，可望能应用到高级香料的提取上。用微波处理鲜花，不仅可以较迅速地得到挥发性物质，而且提取的精油能更好地保持原鲜花的香气香味。从 3 个微波处理的样品看，微波强度太高，温度亦高，用 XAD–4 吸附不大适合。

2. 3 种处理方法得到的精油，经色谱质谱分析，共鉴定了 59 个化合物（表 2），其中的化学成分都大体相同，但相对百分含量变化很大。归纳起来为：单萜烯物质，微波法与吸附法接近，含量相对偏低，水蒸汽蒸馏法含量较高；单萜含氧化合物，微波法较高，吸附法与水蒸汽法偏低；倍半萜烯物质同单萜烯类物质，水蒸汽蒸馏的高，其它的低；倍半萜醇等，变化不大。从各类成分含量的多少也可以看出，微波法及吸附法得到的精油香气更好。

3. 3 种方法处理的精油样品中，十五烷的含量差异很大（表 2），这可能是十五烷

较为稳定，抽气吸附时间越长，吸附量就越多，而不大稳定的化合物随着抽气时间的加长，将有变化和损失。水蒸汽蒸馏，因十五烷挥发性稍差，油中含量就低。从这个结果看，采用吸附头香法，并不是时间越长越好，需要选择合适的吸附时间。

表 1.朱砂玉兰鲜花用三种不同方法提取的精油得率及香气比较

Table 1. Comparison with yields and aroma of essential oils from the flowers of *Magnolia soulangeana* Soul. by three methods.

Samples 样品	Extracted Methods 精油提取方法	Yields 100g 鲜花得到精油的 mg 数	Aroma 香气
	1. 微波处理法:		
1	微波强度"中"，处理 10 分钟	18.7	同花香
2	微波强度"中"，处理 10 分钟	19.2	同花香
3	微波强度"强"，处理 3 分钟	9.9	同花香
4	2. 单纯 XAD-4 吸附	8.3	同花香
5	3. 溶剂提取蒸馏法	51.5	花香微弱，杂味重

表 2. 朱砂玉兰花精油化学成分

Table 2. The chemical constituents of essential oils from the flowers of *Magnolia soulangeana* Soul.

No.	Compounds		Content(%)				
			1	2	3	4	5
1	庚醛	heptanal	0.18	0.12		0.10	0.81
2	香桧烯	Sabinene	1.13	0.45	0.77	0.24	7.55
3	α-侧柏烯	α-thujene					0.22
4	α-蒎烯	α-pinene					0.48
5	莰烯	camphene					0.32
6	β-蒎烯	β-pinene	0.11	0.11		0.08	1.23
7	月桂烯	myrcene	3.50	1.89	2.93	0.33	18.37
8	α-水芹烯	α-phellandrene	0.04	0.02		0.29	0.2
9	蒈烯-3	carene-3					0.07
10	α-松油烯	α-terpinene	0.08	0.31		0.49	0.64
11	对聚伞花素	p-cymene	0.52	0.78	0.37	0.21	0.19
12	柠檬烯	limonene	0.99	0.69	0.55	1.60	3.06
13	1,8-桉叶素	1,8-cineole	4.89	2.67	4.21	1.00	3.76
14	苯乙醛	phenylacetaldehyde	0.04	0.03			
15	罗勒烯	ocimene	0.01	0.01		0.08	0.19
16	蒈烯-4	carene-4	0.96	0.60	0.86	0.15	2.39
17	1,4-桉叶素	1,4-cineole	1.69	1.26	0.94		0.34
18	顺式芳樟醇氧化物	cis-linalool oxide	0.82	0.84	0.83		0.24

续 表2

No.	Compounds		Content(%)				
			1	2	3	4	5
19	反式芳樟醇氧化物	trans-linalool oxide	2.81	4.05	6.79	1.36	1.42
20	芳樟醇	linalool	13.87	13.96	26.97	4.16	4.97
21	2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯-3-酮	2-methyl-6-methylene-1,7-octadien-3-0ne	1.11	0.78	0.99	0.58	0.68
22	樟脑	camphor	2.53	1.64	1.68	0.09	0.71
23	顺式芳樟醇氧化物	cis-linalool oxide (pyranoid)	0.97	1.21	1.18	0.17	0.22
24	反式芳樟醇氧化物	trans-linalool oxide (pyranoid)	1.53	1.85	3.18	0.16	0.42
25	松油-4-醇	terpine-4-ol	0.65	0.69	0.20	0.08	0.47
26	丁酸-3-乙烯酯	3-hexenyl butyrate					
27	α-松油醇	α-terpineol	3.70	3.40	2.14	0.29	0.81
28	橙花醇	nerol	0.77	0.43		tr.	0.23
29	橙花醛	neral	0.26	0.33			
30	香叶醇	geraniol	1.07	0.62		0.70	0.38
31	单萜烯氧化物	monoterpene oxide	9.58	12.88	9.07	0.19	0.96
32	乙酸龙脑酯	bornyl acetate	1.49	1.37	1.42	0.79	0.77
33	α-胡椒烯	α-copaene					0.18
34	乙酸橙花酯	neryl acetate	0.55	0.47	0.14	0.07	0.20
35	乙酸香叶酯	geranyl acetate	2.83	2.34	1.20	0.34	1.49
36	长叶烯	longifolene	0.68	0.58	0.33	0.63	
37	β-丁香烯	β-carylphyllene	0.54	0.46	0.32	0.59	2.81
38	β-金合欢烯	β-farnesene	0.28	0.48	0.14		0.02
39	α-蛇麻烯	α-humulene					0.99
40	β-澄椒烯	β-cubebene	1.55	2.01	1.77	6.43	13.08
41	十五烷	pentadecane	5.27	10.65	15.98	53.12	
42	α-杜松烯	α-cadinene					2.85
43	α-金合欢烯	α-farnesene	1.87	1.43	0.96	0.79	6.40
44	γ-杜松烯	γ-cadinene	0.94	0.90	1.06	0.42	1.33
45	δ-杜松烯	δ-cadinene	1.55	1.38	0.31	0.16	1.70
46	异杜松烯	isocadinene	0.32	0.35		0.13	0.47
47	榄香醇	elemol					0.28
49	橙花椒醇	nerolidol	2.12	1.68	0.98	0.43	2.62
50	δ-杜松醇	δ-cadinol	0.81	0.56	0.22	0.07	0.81
51	β-桉叶醇	β-eudesmol	0.69	0.63	0.19	0.43	2.53
52	十七烷	heptadecane	0.17	0.43	0.22	0.29	0.30
53	金合欢醇	farnesol	0.19	0.20		0.17	0.31
54	十六烷醇	hexadecanol					0.06
55	乙酸金合欢酯	farnesyl acetate	0.59	0.46	0.80	0.13	0.16
56	十九烷	nonadecane	0.59	0.47	0.34	0.15	0.32
57	棕榈酸甲酯	methyl palmitate	0.22	0.13		0.22	0.12
58	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate	1.25	1.03	1.48	1.74	0.20
59	二十一烷	henicosane					0.39

表 3. 不同方法得到的精油中单萜烯及其氧化物含量的变化

Table 3. Content varieties of monoterpene and their oxide in essential oils through different methods(%)

	香桧烯	月桂烯	柠檬烯	单萜烯氧化物
微波法*	1.13	3.50	0.99	9.58
吸附法	0.24	0.33	1.60	0.19
水蒸汽法	7.55	18.37	3.06	0.96

* 仅为 1 号样品的数据

4.在 3 个微波处理得到的精油中，都出现了一个中等强度的色谱峰，m／z 152 (M^+)，68（基峰）。从质谱上看应是单萜烯的环氧化物。该化合物在吸附法及水蒸汽蒸馏法得到的精油中也含有，但含量低得多。而单萜烯的含量变化，又恰好相反，微波法含量低，水蒸汽蒸馏的高（表 3）。从表中数据可以认为，经微波处理后，原植物中的单萜烯有部分转化为其氧化物；吸附法通气时间较长，单萜烯发生聚合等反应，含量变低；水蒸汽蒸馏法反映了原植物体中含有的化学成分。为了证实这种推测，我们取较纯的月桂烯及 α–蒎烯样品，做气态和液态微波处理，将处理后收集到的样品对照原样品分析，结果发现微波处理前后，月桂烯及 α–蒎烯的含量并没有发生明显变化。那么微波处理原植物样品，单萜烯氧化物是怎样产生的？尚待进一步研究。

参考文献

1 Hesek J A, Wilson R C. Use of a microwave oven in in–process control. *Anal Chem* 1974; **46:** 1160

2 Abu–Samra A, Morris J S, Koirtyohann S R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. *Anal Chem* 1975; **47:** 1475—1477

3 Barrett P, Davidowski L J, Penaro K W, etc. Microwave oven–based wet digestion technique. *Anal Chem* 1978; **50:** 1021—1023

4 Nadkarni R A. Applications of microwave oven samples dissolution in analysis. *Anal Chem* 1984; **56:** 2233—2237

5 Lamothe P J, Fries T L. Consul J J. Evaluation of a microwave oven system for the dissolution of geologic samples. *Anal Chem* 1986; **58:** 1881—1886

6 Wan J K S, Wolf K, Heyding R D. Catalysis on the energy scence. Amasterdam: Elsevier science Publishers, 1984; 561

7 Gedye R, Smith F, Westaway K, etc. The Use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett* 1986; **27**(3): 279—282

8 Heller S R, George W A. EPI / NIH mass spectral data base, Vol. 1—2,sup. 1, Washington: USGPO, 1980.

9 Yukawa Y. Spectral atlas of terpenes and the related compounds Inc. Tokyo: Hirokawa publishing company, 1973.